

⑤ Int. Cl.⁴G 03 C 1/71
G 03 F 7/08

識別記号

3 1 1
1 0 4

庁内整理番号

7267-2H

⑬ 公開 平成1年(1989)5月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 パターン形成材料

⑮ 特 願 昭62-285877

⑯ 出 願 昭62(1987)11月12日

⑰ 発 明 者 尾 家 正 行 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内

⑱ 発 明 者 神 谷 重 光 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内

⑲ 出 願 人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

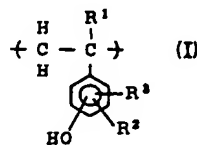
明 細 書

1 発明の名称

パターン形成材料

2 特許請求の範囲

一般式(I)及び一般式(II)で示される構造単位を有する重合体と光架橋剤を含有することを特徴とするパターン形成材料。



(式中R¹は水素又はアルキル基であり、R², R³は同一又は異なり、水素、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基又はハロゲン基である)



(式中R⁴, R⁵, R⁶は同一又は異なり、アルキル基、アリール基、アルキルシロキシ基、アルコキシ

基、アラルキル基又はアルケニル基である)

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ネガ型パターン形成材料に関し、詳しくは、半導体素子、磁気バブルメモリー素子、集積回路等の製造に必要な微細パターン形成材料に関するものである。

(従来の技術)

半導体素子、磁気バブルメモリー素子などの製造において、フォトリソグラフィが重要な手段として用いられている。フォトリソグラフィにおいては、光の回折、基板からの反射等の影響により、レジストの膜厚が厚い場合に、解像度が低下することが知られている。そこで、高解像度のパターンを得るために、レジストの膜厚を薄くすると、後工程において、レジストの耐性が不十分になるという問題がある。さらに、フォトリソグラフィにより加工を行なう基板面は必ずしも平坦ではなく、さまざまな凹凸の段差を持つことが多いために、これら段差を覆うために充分な膜厚

を必要としている。

これら相反する要求を単層レジストプロセスで満足させることは難しく、この問題点を解決するために、三層構造レジストによるパターン形成方法が、ベル(Bell)研究所のシェー、エム、モラン(J. M. Moran)らにより提案されている。三層構造レジストプロセスにおいては、下層に酸素のRIE(反応性イオンエッチング)で除去可能な有機高分子膜、中間層にポリシリコン、二酸化シリコンなどの酸素のRIEで除去しにくい無機質膜、上層にパターンを形成するレジスト膜が形成される。上層レジスト膜に所望のパターンを照射、現像して、所望のパターンを得る。次に、この上層をマスクとして、無機質膜の中間層にドライエッチングでパターンを転写する。最後に、中間層パターンをマスクとし、酸素のRIEによって下層の有機高分子膜にパターンを転写し、膜の厚い有機高分子膜のパターンを形成する。このように三層構造レジストでは、工程が複雑である上に中間層である無機質膜を薄くし、ピンホールが

発生しないように形成する必要があるなどの難しい問題点を抱えている。

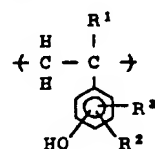
(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、上記従来技術の欠点を解決し特に段差を有する基板の微細加工に有効で、かつ酸素のRIEに耐性を示す上記三層レジストプロセスの上層と中間層の役割を兼ね備えた二層構造レジストプロセス用として特に好適なネガ型パターン形成材料を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明のこの目的は、一般式(I)及び一般式(II)で示される構造単位を有する重合体と光架橋剤を含有することを特徴とするパターン形成材料によって達成される。

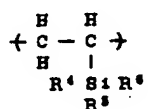
一般式(I)



(式中R¹は水素又はアルキル基であり、R², R³

は同一又は異なり、水素、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基又はハロゲン基である)

一般式(II)



(式中R⁴, R⁵, R⁶は同一又は異なり、アルキル基、アリール基、アルキルシロキシ基、アルコキシ基、アラルキル基又はアルケニル基である)

本発明において用いられる一般式(I)の構造単位を与える単量体は特に限定されるものではないが、具体例としては、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-*o*-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-*m*-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-*p*-ヒドロキシスチレン、3-クロロ-4-ヒドロキシスチレン、3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシスチレン、3-ブロモ-4-ヒドロキシスチレン、3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシスチレン、 α -

メチル-3-クロロ-4-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-3-ブロモ-4-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシスチレン、4-クロロ-3-ヒドロキシスチレン、4-ブロモ-3-ヒドロキシスチレン、3-エチル-4-ヒドロキシスチレン、3-プロピル-4-ヒドロキシスチレン、3-ヒプテル-4-ヒドロキシスチレン、3,5-ジエチル-4-ヒドロキシスチレン、3,5-ジプロピル-4-ヒドロキシスチレン、3,5-ジヒプテル-4-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-3-エチル-4-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-3-プロピル-4-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-3-ヒプテル-4-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-3,5-ジエチル-4-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-3,5-ジプロピル-4-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-3,5-ジヒプテル-4-ヒドロキシスチレン、3-フェニル-4-ヒドロキシスチレン、3-ナフテル-4-ヒドロキシスチレン、

チレン、3-ベンジル-4-ヒドロキシステレン、3-スチリル-4-ヒドロキシステレン、3,5-ジベンジル-4-ヒドロキシステレン、3,5-ジスチリル-4-ヒドロキシステレン、 α -メチル-3-ベンジル-4-ヒドロキシステレン、 α -メチル-3-スチリル-4-ヒドロキシステレン、 α -メチル-3,5-ジベンジル-4-ヒドロキシステレン、 α -メチル-3,5-ジスチリル-4-ヒドロキシステレン、3-ビニル-4-ヒドロキシステレン、3-プロベニル-4-ヒドロキシステレン、4-ビニル-3-ヒドロキシステレン、4-プロベニル-3-ヒドロキシステレンなどが挙げられる。

本発明において用いられる一般式Ⅳの構造単位を与える単量体は特に限定されるものではないが、具体例としてはビニルトリメチルシラン、ビニルトリエチルシラン、ビニルトリプロピルシラン、ビニルトリブチルシラン、ビニルメチルジエチルシラン、ビニルジメチルエチルシラン、ビニルメチルジプロピルシラン、ビニルジメチルプロピル

シラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリフェニルシラン、ビニルジメチルフェニルシラン、ビニルジエチルフェニルシラン、ビニルメチルジフェニルシラン、ビニルエチルジフェニルシラン、ビニルジメチルナフチルシラン、ビニルジエチルナフチルシラン、ビニルトリベンジルシラン、ビニルジメチルベンジルシラン、ビニルトリフェネチルシラン、ビニルジメチルフェネチルシラン、ジメチルジビニルシラン、ジエチルジビニルシラン、ビニルジメチルプロベニルシラン、ビニルジエチルプロベニルシラン、ビニルトリメチルシロキシジメチルシラン、ビニルトリエチルシロキシジメチルシラン、ビニルトリエチルシロキシジエチルシラン、ビス(トリメチルシロキシ)メチルビニルシラン、ビス(トリメチルシロキシ)エチルビニルシラン、ビス(トリエチルシロキシ)メチルビニルシラン、ビス(トリエチルシロキシ)エチルビニルシラン、トリス(トリメ

チルシロキシ)ビニルシラン、トリス(トリエチルシロキシ)ビニルシランなどが挙げられる。

本発明において用いられる重合体は、上記一般式Ⅰ及びⅣを与える単量体の共重合体及び、一般式Ⅰ、Ⅳと共重合可能な単量体との共重合体から選択される。共重合可能な単量体であれば特に限定されるものではないが、具体例としてはアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸プロピルなどのアクリル酸誘導体；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどのメタクリル酸誘導体；ステレン、 α -メチルステレン、 γ -メチルステレン、クロルステレン、クロルメチルステレンなどのステレン誘導体；他に無水マレイン酸誘導体、N-置換マレイミド誘導体、酢酸ビニル、ビニルピリジン、アクリロニトリルなどがあげられる。共重合割合は共重合体中、通常0～50重量％である。

重合体中のSi含有量は通常5重量％以上、好

ましくは10重量％以上である。5重量％未満では、耐酸素RIE性が不充分である。

本発明で使用する光架橋剤は特に限定されるものではないが、例えば1-アジドビレン、p-アジドベンゾフェノン、4'-メトキシ-4-アジドジフェニルアミン、4-アジドベンザル-2'-メトキシアセトフェノン、4-アジド-4'-ニトロフェニルアゾベンゼン、などのモノアジド化合物、4,4'-ジアジドベンゾフェノン、4,4'-ジアジドジフェニルメタン、4,4'-ジアジドスチルベン、4,4'-ジアジドカルコン、4,4'-ジアジドベンザルアセトン、4,4'-ジアジドジフェニルエーテル、4,4'-ジアジドジフェニルスルフィド、4,4'-ジアジドジフェニルスルホン、3,3'-ジアジドジフェニルスルホン、2,6-ジ(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ジ(4'-アジドベンザル)4-メチルシクロヘキサノン、などのビスアジド化合物、モノスルホニルアジド化合物、ビススルホニルアジド化合物などがあげられる。これらの光架橋剤は単独または二種以上を併用し

て用いることができる。

これらの光架橋剤の配合量は上記重合体100重量部に対して1~20重量部であり、好ましくは3~10重量部である。1重量部未満ではパターン形成が不可能となり、20重量部を超えると、現像残が発生し易くなる。

本発明のパターン形成材料は、上記重合体及び光架橋剤を溶解して用いるが、溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、エチレングリコール、モノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。これらは単独でも用いられるが、2種以上を混合して用いても良い。

更に本発明のパターン形成材料には、必要に応じて界面活性剤、保存安定剤、増感剤、ストリエ

ーション防止剤などを添加することもできる。

本発明のパターン形成材料の現像液としては、アルカリの水溶液を用いる。アルカリの具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ類、エチルアミン、プロピルアミンなどの第一アミン類、ジエチルアミン、ジプロピルアミンなどの第二アミン類、トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの第三アミン類、ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウム塩などが挙げられる。

更に必要に応じて上記アルカリの水溶液にメタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなどの水溶性有機溶剤、界面活性剤、樹脂の溶解抑制剤などを適量添加することができる。(発明の効果)

かくして、本発明によれば、従来技術に比較して段差を有する基板の微細加工に有効で、かつ、酸素のRIEに耐性の優れたパターン形成材料を得ることができる。

(実施例)

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中の部及び多はとくに断りのないかぎり重量基準である。

実施例1

重合缶にγ-ヒドロキシステレン25gと、ビニルトリメチルシラン25g、及びジオキサン50gを仕込み、良く混合し、減圧脱気を行ないアソビスイソブチロニトリルのジオキサン溶液20gを添加した。次いで、重合缶を70℃に加温し、25時間重合を行なった。

重合終了後の重合溶液を、メタノール/水(1/7)中に投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をジオキサンの溶解させ、メタノール/水中に投入し、重合体を析出させた。さらに、この重合体をジオキサンの溶解させ、36時間凍結乾燥を

行ない、乾燥重合体を得た。収率は80%であった。

上記重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定の結果、 $M_w = 8000$ 、けい光X線分析の結果、ケイ素の含有量は13%であった。

上記樹脂100部、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン10部をシクロヘキサノン500部に溶解し、0.1μmのマイクロフィルターで濾過し、上層用レジスト溶液を調製した。

まず、市販のポジ型フォトリジストAZ-1350J(シップレー社製)をシリコンウェハー上にスピナーで塗布した後、200℃で30分間ベークし、厚さ1.5μmの下層膜を形成した。次いで、上記上層用レジストをAZ-1350Jの下層膜を形成したシリコンウェハー上にスピナーで塗布した後、85℃で30分間ベークし、厚さ0.5μmの上層レジストを形成し、露光用ウェハーとした。

この露光用ウェハーをPLA-501F(キャノン社製)マスクアライナー及びテスト用マスクを用

いて露光し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃、1分間、浸漬法により上層レジスト膜を現像し、ネガ型パターンを得た。

この上層レジストをマスクとして、ドライエッチング装置ILD-4013T(日電アネルパ社製)を用いて酸素のRIE(圧力 2×10^{-3} Torr, 酸素流量20 SCCM, パワー400W, RF周波数13.56MHz, 電極温度10℃)により下層膜にパターンの転写を行なった。

パターンの形成されたウェハーを取り出して光学顕微鏡で検査したところ、テストパターンを形成した上層に覆われていなかった下層膜は、完全に除去されていた。テストパターンを形成した上層に覆われていた部分の膜厚は、膜厚計アルファステップ-200(テシコー社製)で測定すると、 $1.7 \mu\text{m}$ 以上あり、レチクルのテストパターンを忠実に反映したパターンを形成することができた。

実施例2

p-ヒドロキシスチレンとトリメチルシロキシ)ビニルシランを実施例1と同様の方法

シクロヘキサノン450部に溶解し、 $0.1 \mu\text{m}$ のマイクロフィルタに溶解し、上層用レジスト溶液を調製した。

上記レジストを実施例1と同様の条件でパターンニングを行なったところ、テストパターンを形成した上層に覆われていた部分の膜厚は $1.8 \mu\text{m}$ 以上あり、レチクルのテストパターンを忠実に反映したパターンを形成することができた。

実施例4

3-ヒューブチル-4ヒドロキシスチレンとビニルトリメチルシランを実施例1と同様の方法で重合させ、38%の重合体を得た。上記重合体のGPC測定の結果、 $\overline{M}_w = 7700$ 、けい光X線分析の結果、ケイ素の含有量は8%であった。

上記樹脂100部、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン9部をシクロヘキサノン500部に溶解し、 $0.1 \mu\text{m}$ のマイクロフィルタで濾過しレジスト溶液を調製した。

上記レジスト溶液をシリコンウェハー上にスピナーで塗布した後、80℃で30分間ベークし、

で重合させ、43%の重合体を得た。上記重合体のGPC測定の結果、 $\overline{M}_w = 8300$ 、けい光X線分析の結果、ケイ素の含有量は14%であった。

上記樹脂100部、4,4'-ジアジドカルボン10部及びフッ素系界面活性剤0.1部をシクロヘキサノン500部に溶解し、 $0.1 \mu\text{m}$ のマイクロフィルタで濾過し上層用レジスト溶液を調製した。

上記レジストを実施例1と同様の条件でパターンニングを行なったところ、テストパターンを形成した上層に覆われていた部分の膜厚は $1.8 \mu\text{m}$ 以上あり、レチクルのテストパターンを忠実に反映したパターンを形成することができた。

実施例3

α -メチル-p-ヒドロキシスチレンとビニルトリエチルシランを実施例1と同様の方法で重合させ、40%の重合体を得た。上記重合体のGPC測定の結果、 $\overline{M}_w = 5700$ 、けい光X線分析の結果、ケイ素の含有量は13%であった。

上記樹脂100部、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン10部を

厚さ $1 \mu\text{m}$ のレジスト膜を形成し、露光用ウェハーとした。

この露光用ウェハーをFPA-1550 ステッパー及びテスト用レチクルを用いて露光し、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で、23℃、1分間、浸漬法により上記レジスト膜を現像し、イオン交換水で30秒間リンスし、ネガ型パターンを得た。

パターンを形成したウェハーを取り出して、走査型電子顕微鏡JSM-T330(日本電子社製)により解像度を調べたところ、 $1.2 \mu\text{m}$ まで良好に解像していた。このパターンの形成されたウェハーをドライエッチング装置ILD-4013Tを用いて酸素のRIEによりエッチングした結果、残膜率は70%であった。

特許出願人 日本ゼオン株式会社